

(10) 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1047319A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102800.2

[51] Int.Cl⁵

C08L 23/00

[43] 公开日 1990 年 11 月 28 日

[22] 申请日 90.5.15

[30] 优先权

[32] 89.5.15 [33] US [31] 351,921

[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 伊丽莎白·福雷斯特·MC·科德

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 王 惠 齐曾度

B32B 27/32 B29D 9/08 / / (C08L 23/00,
23:08)

说明书页数: 21

附图页数:

[54] 发明名称 由聚烯烃和乙烯/乙烯醇共聚物混合物制备的层状制品

[57] 摘要

一种层状制品, 它是由聚烯烃、乙烯-乙烯醇共聚物和相容剂制备的, 共聚物的熔点至少高于聚烯烃熔点 5℃, 相容剂是接枝有环酐部分的可相容聚烯烃主链, 其中在聚烯烃中乙烯-乙烯醇共聚物是以基本上平行的多层薄层叠层形式存在。

201

0162275

<21>

(BJ) 第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种层状制品，该制品由下列组份结合面基本组成：

(a) 聚烯烃；

(b) 含有约 20 ~ 60% (重量) 乙烯单元的 乙烯-乙烯醇共聚物，所述共聚物的熔点至少高于所述聚烯烃熔点的 5℃；以及

(c) 相容剂，该相容剂包括接枝上环氧部分的聚烯烃主链，接枝量为相容剂的碳基含量约 0.3 ~ 4.0% (重量)，在接枝之前所述聚烯烃主链与所述聚烯烃 (a) 混溶；

其中，在聚烯烃中，乙烯-乙烯醇共聚物是以多层基本并行的薄层叠层形式存在；

以 (a)、(b) 和 (c) 的总量计，聚烯烃 (a) 的量为 0 ~ 约 97.9% (重量)，乙烯-乙烯醇共聚物 (b) 的量约为 2 ~ 20% (重量)，相容剂 (c) 的量为相容剂中碳基重量与乙烯-乙烯醇共聚物 (b) 的重量之比约为 0.0014:1.0 ~ 0.006:1.0。

2. 如权利要求 1 的层状制品，其中聚烯烃选自聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯的均聚物和共聚物。

3. 如权利要求 2 的层状制品，其中聚烯烃选自聚乙烯和聚丙烯。

4. 如权利要求 3 的层状制品，其中聚烯烃是聚乙烯。

5. 如权利要求 1 的层状制品，其中乙烯-乙烯醇共聚物是至少约 95% 皂化的。

6. 如权利要求 5 的层状制品，其中乙烯-乙烯醇共聚物是至少约 99% 皂化的。

7. 如权利要求 1 的层状制品，其中乙烯-乙烯醇共聚物的熔点为至少大于聚烯烃熔点的约 10℃。

8. 如权利要求1的层状制品, 其中相容剂是接枝有从马来酸酐衍生的部分的聚烯烃主链。

9. 如权利要求1的层状制品, 其中相容剂的碳基含量约为0.3~3.0% (重量)。

10. 如权利要求1的层状制品, 其中相容剂的碳基含量是约0.5~2.5% (重量)。

11. 如权利要求1的层状制品, 其中相容剂的聚烯烃主链是基本上与聚烯烃组份(a)相同。

12. 如权利要求1的层状制品, 其中相容剂的量为碳基的重量与乙烯-乙醇共聚物的重量之比约为0.002:1.0~0.004:1.0

13. 如权利要求1的层状制品, 其中聚烯烃(a)的量至少约60%。

14. 如权利要求13的层状制品, 其中聚烯烃(a)的量至少约70%。

15. 如权利要求1的层状制品, 其中聚烯烃(a)的量约80~90%, 乙烯-乙醇共聚物(b)的量约5~15%, 相容剂的量约0.5~10%。

16. 如权利要求1的层状制品, 其中乙烯-乙醇共聚物是以基本平行的薄叠层材料的制品形式存在。

17. 制备聚合物材料的层状成型制品的方法, 该方法包括:

(a)制备聚烯烃、乙烯-乙醇共聚物和相容剂的熔融多相混合物, 共聚物含有约20~60% (重量) 乙烯单元, 其熔点至少高于聚烯烃熔点5℃, 相容剂包括聚烯烃主链并在其上接枝环酐部分, 接枝量为相容剂的碳基含量约0.3~4.0% (重量), 在接枝之前, 所述

聚烯烃主链与上述聚烯烃混溶；

(b) 拉伸熔体；以及

(c) 冷却熔体至聚烯烃熔点以下。

18. 如权利要求 17 的方法，其中熔融多相共混物的制备是，加热聚烯烃和相容剂合并物的颗粒以及乙烯-乙醇共聚物颗粒至乙烯-乙醇共聚物的熔点以上，而不能有其它的混合。

19. 如权利要求 17 的方法，其中熔融多相共混物的制备是，加热聚烯烃颗粒以及相容剂和乙烯-乙醇共聚物合并物的颗粒至乙烯-乙醇共聚物的熔点以上，而不能有其它的混合。



由聚烯烃和 乙烯/乙烯醇
共聚物混合物制备的层状制品

本发明涉及具有超级防护性和物理性能的聚烯烃和 乙烯-乙烯醇共聚物的层状共混物。

对聚烯烃和 乙烯-乙烯醇共聚物的共混物或层压物制成的容器和薄膜已经进行了多种研究，因为聚合物的这种结合作用可以有效的防止水、氧和烃类的渗透作用。

美国专利 3,975,463 公开了一种树脂组合物，该组合物含有 (a) 30~98% (重量) 的结晶聚烯烃，(b) 2~70% (重量) 的 乙烯乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物和 (c) 0.5~15 重量份的在主链或侧链含羰基的热塑性聚合物，以及由其所制成的模制品，该模制品具有特定的多层结构并且可有效的防止气体渗透。该热塑性聚合物 (c) 可以是马来酸酐或丙烯酸接枝的聚乙烯的共聚物。

欧洲专利申请 15556 公开了一种制备层状制品的方法，该方法包括制成聚烯烃和第二聚合物的结合物与作为相容材料的烷基羧基取代的聚烯烃的多相熔体，并制成层状制品。该第二聚合物可以是聚(乙烯与乙烯醇的共聚物)，并且相容材料的制备是将富马酸熔融接枝到聚乙烯上。具体地讲，接枝材料是具有约 0.9% (重量) 富马酸的接枝聚烯烃；第二聚合物，相容剂的比例为 65:30:5。

按照美国专利 3,975,463 和欧洲专利申请 15556 所述方法制备的阻挡材料的研究表明欧洲专利申请 15556 的层状制品能提供比

美国专利3,973,463的组合物更好的阻挡。但是，可以看出按照欧洲专利申请15556(特别是实施例12和13)的方法制成的层状制品在防止烃类和氧的渗透作用和机械强度方面显示出明显的变化。这种变化对层状制品是不希望的，这些层状制品用于如烃类燃料的容器和易腐食品的包装。因而，迫切需要有可以始终提供优异阻挡性能和机械强度的聚烯烃/乙烯-乙醇共聚物的层状制品。

以特定量的下列组份制成的层状制品始终显示对水、氧和烃溶剂优异的阻挡性能和具有好的机械性能。

具体地讲，本发明提供了基本由下列结合物组成的层状制品：

(a)聚烯烃；

(b)含有约20~60% (重量) 乙烯单元的乙烯-乙醇共聚物，所述共聚物具有至少高于所述聚烯烃的熔点的5℃的熔点；

(c)包括聚烯烃主链并在其上具有接枝的环氧部分的相容剂，相容剂中羰基含量为约0.3~4.0% (重量)，在接枝前，所述聚烯烃主链与所述聚烯烃(a)混溶；

其中，在聚烯烃中，乙烯-乙醇共聚物是以薄的、基本上平行的多叠层形式来存在；

聚烯烃(a)的量为0~约97.9% (重量)，乙烯-乙醇共聚物(b)的量为约2~20% (重量)，均基于(a)、(b)和(c)的总量为基准来计量，相容剂(c)的量为使相容剂中羰基与乙烯-乙醇共聚物(b)的重量比为约0.0014:1.0~0.006:1.0。

本发明还提供了制备聚合物料的层状成型制品的方法，该方法包括以下步骤：

(a)制备聚烯烃、乙烯-乙醇共聚物和相容剂的熔融多相共混

物，共聚物含约20~60%（重量）乙烯单元，并具有熔点为至少大于聚烯烃熔点的5℃，相容剂包括聚烯烃主链以及在主链上接枝有环氧部分，相容剂中醚基含量为约0.3~4.0%（重量），所述聚烯烃主链在接枝前与所述聚烯烃混溶；

(b)挤出熔融体；并且

(c)冷却挤出物使其在聚烯烃熔点以下。

在制备本发明的层状制品中所用的聚烯烃(a)包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯以及有关的共聚物。聚乙烯是较好的，并且可以是高密度、中密度或低密度材料。

组份(b)是含有约20~60%（重量）乙烯的乙烯-乙烯醇共聚物，该共聚物的又一特征是具有熔点大于聚烯烃(a)的熔点至少高约5℃的熔点。更具体地讲，乙烯-乙烯醇共聚物具有熔点大于聚烯烃(a)熔点的至少为大约10℃的熔点。对于较高熔点的聚烯烃，共聚物的熔点要高于聚烯烃的熔点高的这一要求限制了在乙烯-乙烯醇共聚物中乙烯的含量，其值应低于60%（重量）。例如，当使用熔点约为168℃的聚丙烯时，不可使用乙烯-乙烯醇中乙烯含量大于约35%（重量）的乙烯-乙烯醇共聚物，因为这种共聚物的熔点约为168℃或更低于168℃。正如本技术领域技术人员所熟知的，所需乙烯-乙烯醇共聚物是通过将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物进行皂化反应而制得在本发明的应用中，皂化度应大于约95%，最好至少为99%。这些共聚物的典型数均分子量约20,000~80,000，但是它们的分子量在本发明中并不严格。正如以后所详细论述的，在层状制品制备的温度下，最好乙烯-乙烯醇共聚物的熔融粘度大于聚烯烃的熔融粘度的1.1~3.5倍。因而，分子量与熔融粘度的关系情况对乙烯-乙烯醇

共聚物的分子量有明显影响。

组份 (c) 是相容剂，它是具有聚烯烃主链的接枝聚合物，在该主链上已经接枝有例如由马来酸酐衍生的环酐部分。相容剂用来使聚烯烃和乙烯-乙烯醇共聚物的相接层彼此粘合。在制备本发明的层状制品中，重要的是，用作为接枝聚合物主链的烯烃聚合物在接枝之前与聚烯烃 (a) 混溶。实际上，这种限制基本上要求，当组份 (c) 是聚乙烯时，相容剂是由聚乙烯主链来制备，或者当组份 (c) 是聚丙烯时，相容剂是由聚丙烯主链来制备。但是，可以认为，仅含极少量烯烃共聚单体的无规共聚物是可以与含有大量这种无规共聚物作为主要组份的均聚物混溶的。例如，据信，含有至多约 8 % (摩尔) 乙烯的乙烯-丙烯无规共聚物可与聚丙烯均聚物混溶。正如下面实例将表明的，具有接枝或共聚环酐部分的多种聚合物已作为相容剂用于试验中。即使这种接枝有马来酸酐部分的乙烯-丙烯-己二烯三元聚合物为非常相近于聚烯烃 (a) (该聚烯 (a) 是聚丙烯或聚乙烯) 的聚合物主链，但是与相应于聚烯烃 (a) 为聚合物主链的相容剂相比，其效果是较小的，相容剂的另一特征在于，它含有接枝的环酐部分，其量为相容剂的碳基含量，为约 0.3 ~ 4.0 % (重量)。这种接枝物可由酐含量为约 0 ~ 8 % 的酐 (以马来酸酐的重量 % 表示) 来制得。含 8 % 酐的聚合物含有每 100 克聚合物约 163 毫克当量 CO。但是，酐含量的有用范围约为 0.5 ~ 5.5 % 酐 (以马来酸酐的重量 % 表示)，或碳基含量约为 0.3 ~ 4 %。例如，马来酸酐的分子量为 98.06，含 2 个 C=O 基的分子量为 28.01。因而，含 1 % (重量) 酐的相容剂有碳基含量为 0.57 %。相容剂的碳基含量容易测定，测定方法是测定相容剂的红外光谱中酐碳基峰的强度，将这个峰的大小与含有已知量接枝酐的

聚合物光谱中的相同峰的大小相比较。

所需相容剂可用例如美国专利4,026,967和4,613,155所述方法来制备,这些文献的内容在此作为本文的参考文献。用作接枝单体的多种化合物中,马来酸酐是较好的,稍好的接枝单体包括马来酸单酯、马来酸和甲酸,这些单体据信在接枝反应的较高温度下,可大量转化成环酐部分。其它含碳-碳不饱和物的环酐也是适用的,如十二碳琥珀酐、5-降冰片烯-2,3-酐和3,5-桥亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐。

在制备本发明的层状制品时,提供不连续相的乙烯-乙烯醇共聚物的用量,以组份(a)、(b)和(c)的总量为基准来计量为约2~20% (重量),较好为约4~15% (重量)。含有少于约2% (重量)共聚物的制品通常没有显示出在工业应用中对氧或烃的阻挡性能的明显的改进。含有接枝物的、其量为大于20% (重量)的乙烯-乙烯醇共聚物的制品在机械强度的大小上有改变,因而该制品不能在许多方面应用。

制备本发明层状制品所需的相容剂的量有赖于下列因素:(1)在制品中乙烯-乙烯醇共聚物的浓度,(11)在相容剂中用羰基含量表示的接枝环酐部分的含量。正如前面所述,相容剂的用量为在相容剂中羰基与所用乙烯-乙烯醇共聚物的用量重量比约为0.0014:1.0~0.006:1.0。例如,如果制备的层状制品含10% (重量)乙烯-乙烯醇共聚物并在其上进行接枝聚乙炔作为相容剂,接枝的是约1% (重量)马来酸酐部分(相应于0.57% (重量)羰基含量),则可用2.6~10.5% (重量)相容剂。较好的重量比为0.002:1.0~0.004:1.0。在前述假定实例中,较好的比例为3.5%~7.0% (重

量)。

用于本发明制备的聚烯烃组份(a)的用量为100% (重量) 减去组份(b)和(c)的百分量 (没有计算任何其它的少量常用添加剂、填料等等)。以二种组份的总重量为基准来计量聚烯烃的含量较好为不少于60% (重量)，最好是不少于70% (重量)。本发明的制品可按照美国专利4,410,482所述的基本方法来制备，该文献在此作为本文的参考文献。层状制品的制备是，将聚烯烃颗粒、乙烯-乙醇共聚物颗粒和相容剂颗粒混合在一起，加热该混合物，得到多相熔融物，制成熔体以便拉伸该熔体，得到在聚烯烃连续区域内由乙烯-乙醇共聚物所组成多相伸长的不连续聚合物区域。在此所用术语“拉伸熔体”是指，将给定体积的熔体通过明显的增加其表面积来成型，例如，当熔体用挤压辊挤压时、在压台间加压时、在模唇间延伸时或吹塑时吹胀，来进行拉伸。

一个实施方案是，将不是熔融态的聚合物颗粒 (组份(a)、(b)和(c)) 充分混合，以得到一种统计学均匀的分布。然后将干燥混合物边加热边送入单螺杆挤出机，首先是聚烯烃和相容剂熔融。接着，较高熔点的乙烯-乙醇共聚物熔融，必须仔细操作以避免显著的另外的混合。该共混物可以这样制备，即将熔融的聚烯烃与乙烯-乙醇共聚物和相容剂的固体颗粒相结合，然后加热该结合物。本发明的成功就取决于得到的聚合物熔融多相共混物，该共混物当用例如挤出机进行延伸时，得到一种制品，该制品中有连续母体相的聚合物和非连续分布相的其它聚合物。包括非连续相的聚合物是以薄的平行的多层和叠层镶嵌在连续相中而存在。

虽然这不是必须的，但较好的是聚烯烃和乙烯-乙醇共聚物均

以颗粒状混合。按照惯例，颗粒的粒度应使不相容聚合物的熔融共混物当送入某些熔融延伸设备如挤出模唇中时，应具有本发明实施所必须的不均匀性。当颗粒，特别是共聚物颗粒的粒度太小时，熔融共混物既使不是过多混合也会有均匀组合物的作用，因为组成非连续聚合物相的区域太小。当颗粒特别是共聚物颗粒的粒度太大时，熔融共混物所制成的成型制品具有大理石花纹结构而不是层状结构，组成非连续相的物料较大区域拉伸不利于成型制品的情况并造成形成连续相的聚烯烃破坏。最适合的颗粒粒度约为 $1 \sim 7 \text{ mm}$ ，更好约为 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 。颗粒最好具有通常的形状如方形或圆柱形等等。但是，颗粒可以是不规则形状，它们可以有一或两种尺寸大于其它尺寸，例如片状物料也可以使用。

当每种不相容聚合物以单独颗粒存在时，颗粒最好具有大约相同的粒度，但是这并不是必需的。相容剂可以有其自身的单独的颗粒，也可以与聚烯烃混合，或包涂在聚烯烃上，或与烯烃相结合。最好在制备层状制品前，不要将相容剂直接与乙烯-乙醇共混物熔融共混，因为当这样共混时，相容剂可造成乙烯-乙醇共聚物胶凝或交联。为了确保相容剂在最终共混物中能均匀分布，有时需要用粉末状的相容剂，而不是颗粒状。

在非连续相中，物料层的厚度是受颗粒粒度以及在形成步骤中拉伸程度的影响。非连续相的熔融共混物颗粒粒度的选择要考虑到，在延伸后，所得到的叠层可形成 $0.1 \sim 60$ 微米厚，或也许稍厚些。

聚合物的干燥混合颗粒可用任何已知设备制成，如用 V 型掺混机或滚桶混合机，或者在较大规模生产时，用双锥式掺合机。颗粒的连续混合可用几种已知的方法来进行。当然，颗粒也可用手来混合，可

用给定量材料的两种统计的混合物样品来混合，以得到基本上相同的组成。不相容聚合物的混合是，在保持温度低于较高熔点的温度下，将较高熔点的共聚物颗粒加到较低熔点聚烯烃的熔融体中。在这种情况下，搅拌熔体，以得到合适的混合物，将这样制得的混合物用于以后的加热步骤中。

一旦混合之后，不相容聚合物加热到较高熔点乙烯-乙烯醇共聚物的熔点界限以上。加热所得到的材料的熔融不均匀共混物，可用于本方法的拉伸步骤中。加热必须以这样的方法进行，应避免非相容聚合物的显著和另外的混合，因为这种混合会造成均化，并得到基本上均匀的不分层结构的熔融成型制品。加热可用任何众所周知方法进行，通常用挤出机来进行。已经发现仅可输送材料而不使材料混合的单螺杆挤出机可用于加热步骤，并用来将物料输送到本发明的制备步骤中而不会造成两相聚合物组份的熔融均化。用于聚氯乙烯、丙烯腈或聚偏氯乙烯的常用类型的低剪切和低混合挤出机，如果可在熔融和输送材料时能最小地混合组份，则可用于本发明的制品的制备中。用于尼龙和聚乙烯的常用类型的高剪切和高混合挤出机通常不能使用。

制备步骤中，需将熔融共混物进行拉伸，然后冷却。熔体拉伸可用几种方法来进行。例如，熔体可用辊体间挤压、压板间加压或模唇间挤出等来进行拉伸。模塑过程如吹塑也可以产生本发明方法的拉伸。在成型制品如容器的加工中，拉伸可由挤出多相熔体的共混物成为容器预成型件或型坯，然后通过吹塑型坯制成容器成品的联合作用而完成。

拉伸或熔体形成可以单方向或垂直方向上进行。无论在单方向或在两个方向上形成拉伸，伸长率在至少一个方向上应为约10~500%，

或甚至为1000%或更大，最好伸长率约为100~300%。避免过大的拉伸也是重要的，因为目前熔体过大的拉伸会导致制品脆弱或破裂。

熔体拉伸或成型后，将其冷却到聚烯烃的熔点以下，以固化成型制品。冷却可用任何所需的方法并以通常的速度来进行。在用吹塑拉伸的情况下，通常快速冷却模具来冷却制品；在挤出薄膜的情况下，冷却可用暴露在冷空气下或与骤冷辊相接触来进行。

在实际的步骤中，熔体的拉伸应形成本发明的层状制品，熔体的温度较好是高于较高熔点乙烯-乙烯醇共混物的熔点的 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。温度越高，不相容聚合物的熔体粘度越低，则可避免易产生的均匀化。

已经发现，如果乙烯-乙烯醇共聚物的熔体粘度大于聚烯烃的熔体粘度（两个粘度都是在形成熔体的温度下测定），用本发明熔融聚合物共混物的拉伸而制备的层状制品通常具有较好性能。最好是，乙烯-乙烯醇共聚物的熔体粘度大于聚烯烃的熔体粘度，为它的1.1~3.5倍。

实例1

在聚乙烯袋中，将聚乙烯颗粒、乙烯-乙烯醇共聚物颗粒和相容剂颗粒混合而制备一组为8种的干燥共混物。共混物的不同在于相容剂与乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)的重量比不同。在共混物中，各组份的比例示于表I-A。

表 I - A

共混物	EVOH %(重量)	相容剂 %(重量)	聚乙烯 %(重量)
1-1	10	10.0	80.0
1-2	10	5.0	85.0
1-3	10	3.3	86.7
1-4	10	2.5	87.5
1-5 (对比)	10	2.0	88.0
1-6 "	10	1.67	88.33
1-7 "	10	1.0	89.0
1-8 "	10	0.5	89.5

所用的EVOH含30%(重量)乙烯,熔体指数为 $3\text{ g}/10\text{ min}$ (ASTM D-1238, 条件V),熔点为 184°C ,剪切速率为 $30/\text{秒}$ 并在 195°C 下的熔体粘度为 $3022\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 。

所用聚乙烯的密度为 0.955 g/cc ,熔体指数为 $0.35\text{ g}/10\text{ min}$ (用ASTM-1238, E条件测定),熔点为 134°C ,剪切速率为 $30/\text{秒}$ 并在 195°C 下的熔体粘度为 $2448\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 。

相容剂的制备是按照美国专利4,612,155所述方法,将马来酸酐熔融接枝到聚乙烯上。接枝到聚乙烯上的马来酸酐量以接枝聚合物总重量为基准来计量为约1.0%(重量)。马来酸酐浓度相应于羰基含量约为0.57%(重量)。

容积约为1升(约1夸脱)的层状瓶是由8种共混物的每一种吹塑的,方法是将干燥共混物送入Rocheleau 7A型连续挤出吹塑机

中，该机装有2 : 1 压缩比的螺杆（直径为38.1mm）。在挤出温度约为195~200℃下吹塑该瓶。制成的所有瓶子具有EVOH层状分布瓶重为约62g，壁厚约为1mm。

将每种共混物制得的瓶测定（1）机械强度，方法是将瓶内装满水从增加的高度上落下，直到破坏，（11）阻挡性能，方法是测定由装满二甲苯的瓶的失重来进行。

坠瓶试验的方法是，将每种共混物所制得的瓶装满水，三瓶为一组，盖上盖子，在25℃下放置六天。瓶子从每0.305米（1英尺）的增加高度的高度下落到光滑水泥地上，直到瓶子被破坏。在试验中，室温为17℃。在每一组中三个瓶子能通过的最大高度平均值示于表1B。

阻挡效率的测定是，每种共混物制得的瓶子装满二甲苯，三瓶为一组，盖上盖子，测定60℃下16天期间的失重。一定的时间间隔称重瓶子，将瓶失重与时间绘图，这样可以测出每种瓶子的平均稳态的失重。基于容器重量和几何尺寸，计算表面积和平均壁厚（ASTM-2684）。然后计算渗透值（p）。每组瓶子的平均渗透值也示于表1-B。

每种共混物中由相容剂得到的碳基重量与EVOH的重量之比也示于表1-B。

表 I - B

共混物	0.9/EVOH ¹ 比 例	坠落试验 m(ft)	渗透率 g.mm/天.mm ²
1-1	0.0057	3.4 (11)	3.8
1-2	.0029	2.1 (7)	6.0
1-3	.0019	2.1 (7)	5.7
1-4	.0014	2.1 (7)	5.4
1-5(对比)	.0011	1.8 (6)	6.9
1-6 "	.0010	0.9 (3)	7.0
1-7 "	.0006	1.8 (6)	12.8
1-8 "	.0003	0.9 (3)	14.3

1. 在说明书中给出定义

由在本发明的范围内的共混物 1-1 ~ 1-4 所制备的瓶通过坠落试验结果可证明有好的机械强度，并在 60°C 下二甲苯的渗透率较低。对比共混物 1-5 ~ 1-8 超出了本发明的范围，由它们制备的瓶显示出较大变化的较低的机械强度，其渗透程度也增加了。

欧洲专利申请 15556 的实例 12 描述了一种层状薄膜，这是由 30 份 EVOH、5 份相容剂（该相容剂是由 0.9%（重量）富马酸接枝到聚乙烯上所产生的）和 65 份聚乙烯的共混物所制备的。在欧洲专利申请的实例 12 中，羰基含量与 EVOH 的重量比为 0.00072。这个值正处于对比共混物 1-6 和 1-7 的比例间。这种共混物制备的瓶比本发明组合物制备的瓶质量要差。

应当认识到，欧洲专利申请的实例 12 用 30%（重量）EVOH，

而本实例共混物含10%(重量)EVOH。为了与欧洲专利申请15556的实例12组合物更直接地比较,两种组合物是用本实例所述相同组份来制备,但用量示于表I-C中。

表 I - C

共混物	EVOH %(重量)	相容剂 %(重量)	聚乙烯 %(重量)
I-9(组合物)	30	5	65
I-10(组合物)	30	3	67

用前述方法制备瓶子,并进行坠落试验和对二甲苯的渗透率试验。试验结果以及羧基与EVOH的重量比在表I-D给出。

表 I - D

共混物	Cg/EVOH 比例	坠落试验 m(ft)	渗透率 g·mm/天·m ²
I-9(组合物)	0.0010	0.9(3)	0.34
I-10(组合物)	0.0006	0.6(2)	2.55

这些对比试验的比例包括了欧洲专利申请的实例12的羧基/EVOH比例为0.00072。很清楚,用对比共混物I-9和I-10制备的瓶,在机械强度方面与本发明共混物制备的瓶相比要差。对比之下,渗透率较低,这是因为EVOH用量三倍于I-1~I-4所用的用量,但是,渗透率有较大的变化。

实例 2

用多种相容剂来测试在层状薄膜中EVOH与聚乙烯或聚丙烯的粘合力。每种相容剂含有接枝的或共聚的马来酸酐部分。相容剂如下:

A. 1%(重量)马来酸酐接枝到聚乙烯上。

B. 2% (重量) 马来酸酐接枝到乙烯/丙烯/二烯橡胶上, 并含有约4% (重量) 由1,4-己二烯衍生的单元。

C. 1.5% (重量) 马来酸酐接枝到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 并含有9% (重量) 乙酸乙烯酯。

D. 1.06% (重量) 马来酸酐接枝到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 并含有28% 乙酸乙烯酯。

E. 5.5% (重量) 的共聚马来酸酐在马来酸酐/苯乙烯共聚物中。

F. 10% (重量) 共聚马来酸酐在马来酸酐/苯乙烯共聚物中。

G. 3.6% (重量) 马来酸酐接枝到聚丙烯中。

表2-A 所示的干燥共混物是由上述相容剂、聚乙烯和实例1所用的EVOH来制备的。

表2-A

共混物	EVOH	聚乙烯	相容剂	
	g	g	类型	g
1-1	0	2000	—	0
2-2	200	1700	A	100
2-3	200	1750	B	50
2-4	200	1737.4	C	66.6
2-5	200	1700	D	100
2-6	200	1780	E	20
2-7	200	1790	F	10
2-8	200	1772	G	28

0.5mm(20 密耳)厚的层状薄膜是由每种共混物制备的,是用 Wayne"Yellow Jacket"25.4mm(1英尺)挤出机,该挤出机装有标准螺杆送料 Wayne 152mm(6英尺)的挤片模头,模头温度为190℃。测试层状薄膜的EVOH层与聚乙烯的粘结性,方法是在不同方向(纵向、横向和对角线方向)上揉曲薄膜试样180°(实际上折叠薄膜就象折叠一张纸一样),并测定分层情况。根据它们的耐分层性,将薄膜按1-5分类:5表示非常好,并表示没有出现分层,1表示最低,并表示基本上没有耐分层性。这些折叠试验的结果示于表2-B。每种共混物中,由相容剂得到的碳基含量与EVOH重量比也在表2-B中给出。

共混物	相容剂	表 2 - B	
		CO ₂ /EVOH 比例	耐分层性
2-1	---	---	5
2-2	A	0.0029	5
2-3	B	0.0029	1
2-4	C	0.0028	3
2-5	D	0.0030	3
2-6	E	0.0031	1
2-7	F	0.0029	2
2-8	G	0.0029	3-4

共混物1是纯聚乙烯,用来作为对照。共混物2是在本发明范围内,它使用基于聚乙烯的相容剂,并由相应的母料聚合物制得薄膜,该薄膜没有分层现象。所有其它共混物制得的薄膜具有明显的分层。特别令人惊奇的是共混物3和共混物8制得的薄膜,它们使用基于聚

烯烃主链(该聚烯烃主链不溶于母体聚合物中)的相容剂,但在许多方面与母料聚合物相似。

用聚丙烯为母料树脂来制备第二类共混物。所用聚丙烯的熔流指数为 3~4 g/10 min(由 ASTM-1238, 条件 L 测定), 熔点为 168°C, 在剪切速率为 30/秒并在 195°C 下的熔体粘度为 14.58 Pa·sec。EVOH 共聚物与在实例 I 所用的相同。相容剂已在本实例之前说明, 这些共混物的组成示于表 2-C。

表 2-C

共混物	EVOH, g	聚丙烯, g	相 容 剂	
			类型	g
2-9	0	2000	--	0
2-10	200	1770	G	30
2-11	200	1728	C	72
2-12	200	1746	B	54
2-13	200	1780.4	E	19.6
2-14	200	1789.2	F	10.8
2-15	200	1692	A	108

0.5 mm(20 密耳)厚的层状薄膜由共混物制得, 用前述的 Wayne 挤出机, 但模头温度为 195°C。薄膜按前述折叠的方法分出等级。结果示于表 2-D。

表 2 - D

共混物	相容剂	OO/EVOH 比例	耐 分 层 性
2-9	—	—	5
2-10	G	0.0031	4.5-5
2-11	O	0.0031	1
2-12	D	0.0031	1
2-13	B	0.0031	1
2-14	E	0.0031	1
2-15	F	0.0031	1
2-16	A	0.0031	2

共混物 2-9 是纯聚丙烯，用来作为对照。仅仅是共混物 10 使用基于聚丙烯的相容剂，该聚丙烯与母料聚合物相似，它们具有可接受的粘结性。共混物 10 具有耐分层性为 4.5~5.0，说明在这些折叠试验中没有出现分层现象，而另一些仅有微小的分层如折叠后，聚合物薄膜出现一些雾状。令人惊奇的是，马来酸酐接枝到不是聚丙烯的聚烯烃主链上的相容剂 A 和 B 只有较小的粘结性。

实例 3

本实例说明通过测试由 EVOH 和聚丙烯所制备的层状吹塑瓶而得知相容剂浓度对粘合性的影响。所用相容剂是实例 2 的相容剂 G，为颗粒状，粒度为约 0.86mm（约 20 目）。所用的 EVOH 共聚物已在实例 1 中说明。使用三种不同的聚丙烯工业试样，叙述如下：

A. 熔流指数为 4g/10min 的聚丙烯均聚物，由 Shell 公司出售，牌号 5A44。

B. 熔流指数为约 3g/10min 的聚丙烯均聚物，由 Himont 公

司出售，牌号PD-064。

0. 熔流指数为 $2.2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的聚丙烯均聚物，由 Shell 公司出售，牌号 5384。

用两种不同的吹塑机来制备下述的瓶。一种设备是实例 1 所述的 Rochelean 7A 型连续挤出吹塑机，以下记为 R。这种机器用来制备 1 升瓶，并在螺杆速度为 80 rpm 下生产。另一种设备是 Hayssen 连续吹塑机，以下记为 H，它用来制备 1 升瓶并在螺杆速度为 50 rpm 下生产。

表 3 - A 描述了许多在一定条件下制备的瓶，它们是由含 10% (重量) EVOH 的共混物来制备，相容剂的用量示于表中，其余的为聚丙烯。

粘结性结果用 5 (最好) ~ 1 (最差) 的等级来记录。粘结性用观察分层的程度来判断，造成分层是 (A) 在瓶的圆柱体垂直中点上的相对的二边压瓶子，直到圆柱壁的内表面相接触，(B) 用大拇指压痕瓶子的凸缘，凸缘是瓶的一部分，瓶的圆柱体便与圆柱体相接的锥形部分与瓶颈相连 (由压痕凸缘产生的应力远大于挤压瓶体的应力)。在凸缘或中部没有分层现象的瓶分类为 5 级。在瓶的凸缘有些分层，但在中部没有分层的瓶分类为 4 级。在瓶中部有分层痕迹的瓶分类为 3 级。在被挤压的中部分布有分层的瓶分类为 2 级。挤压后，从顶部至底部分布有分层的瓶分类为 1 级。

表 3 A

瓶号	相容剂 Wt %	聚丙烯 类 型	挤出温 吹塑机 度 $^{\circ}\text{C}$	CO/EVOH 比 例	粘结性 等 级
3-1	5.0	A	R 196	0.0103	5.0
3-2	1.0	A	R 196	0.00206	4.5
3-3	0.5	A	R 193	0.00103	4.8
3-4	1.0	B	R 200	0.00206	4.0
3-5	0.5	B	R 197	0.00103	3.9
3-6	1.0	A	R 205	0.00206	5.0
3-7	1.0	C	R 205	0.00206	4.5
3-8	0.5	C	R 203	0.00103	4.0
3-9	0.5	C	R 207	0.00103	4.0
3-10	0.5	C	R 210	0.00103	3.5
3-11	0.5	C	R 213	0.00103	3.5
3-12	1.0	C	H 202	0.00206	5.0
3-13	1.0	C	H 206	0.00206	4.5
3-14	1.0	C	H 210	0.00206	4.5
3-15	0.75	C	H 203	0.00155	2.5
3-16	0.5	C	H 204	0.00103	1.5

瓶号为 3、5、8、9、10、11 和 16 都是用 0.5% (重量) 相容剂制备的, 相应的 CO/EVOH 比为 0.00103, 低于较低限 0.0014。这七个瓶的平均粘结性等级为 3.6。瓶号为 2、4、6、7、12、13 和 14 都是用 1.0% (重量) 相容剂制备的, 相应的 CO/EVOH 比例为 0.00207, 高于较低限 0.0014。这七个瓶的平均粘结性等级

为4.6。瓶号为15的是一个边缘的实例。

用0.5% (重量) 相容剂制备的瓶具有好的或优异的粘结性, 在粘结性方面它们比用1.0% (重量) 相容剂制备的瓶有较大的变化, 而两者都一致显示出非常好的和优异的粘结性。当用0.5% (重量) 相容剂制备时, 粘结性似乎对材料或加工条件的变化更加敏感。

实例4

薄膜试样是由丙烯和约1.5% (摩尔) 乙烯的无规共聚物制备的, 熔流指数为 $2.1\text{g}\times 10\text{min}$, m.p. 为 155°C , 乙烯-乙烯醇共聚物含29% (摩尔) 乙烯并用来作为相容剂 (牌号: AdmerTM QF 500, Mitsui石油化学公司制备)。据信AdmerTM QF 500是接枝有马来酸酐的聚丙烯、线型低密度聚乙烯和未接枝聚丙烯的熔融共混物。这些组份的比例不知道, 也不知是否加入了其它组份。滴定分析表明, AdmerTM QF 500含有 $0.12\pm 0.02\%$ (重量) 酐 (测定为马来酸酐), 相应的羧基含量约为0.068% (重量)。

薄膜试样含有10% EVOH, 表4表明了一定用量的AdmerTM QF 500和剩下为聚丙烯。它们的制备是将各组份颗粒在聚乙烯袋中干混, 按照实例2的方法在说明的温度下挤成0.5mm (20密耳) 厚的薄膜。氧化渗透值以 $\text{cm}^3\text{-mm}/\text{天-m}^2\text{-atm}$ 为单位, 记录在表4中。

表 4

共混物	% Admer™	CO/EVOH 比 例	模头温度 ℃	OPV
4-A	10	0.0068	195	1.74
			210	2.82
4-B	15	0.0102	195	2.68
			210	2.31
4-C	20	0.0136	195	2.22
			210	5.22
4-D	25	0.0171	195	1.78
			210	8.68

试样A、B和C的CO/EVOH比例处于或低于较低限0.0014。试样D的CO/EVOH比例稍高于此低限，但最好低于较低限0.002。当被揉曲时这些薄膜的所有8个试样都分层了，它们的粘结性较差。试样C和D（在210℃挤出）的粘结性略有改善。造成试样D（边缘试样）的粘性差的原因还不能确切得知，但可能是因为在Admer™ QF 500中有一种或多种未知组份起了主要作用，特别是Admer™的含量极高的情况。例如，已发现有防粘化合物存在可造成较差的结果。当然，要避免有害杂质存在。此外，当Admer™本身成为共混物的主要组份时，Admer™的流变学性能会产生有害的作用。最后，用在本实例中的较少挤出物的混合过程比起较多挤出物的混合过程要劣化。因而在不同的加工条件下，试样D得到了较好的效果。